

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-543241

(P2002-543241A)

(43) 公表日 平成14年12月17日 (2002. 12. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 1 1 D 7/28		C 1 1 D 7/28	4 B 0 2 7
B 0 1 D 11/00		B 0 1 D 11/00	4 D 0 5 6
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	A 4 H 0 0 3
C 1 1 D 7/04		C 1 1 D 7/04	
7/24		7/24	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-614356(P2000-614356)
(86) (22) 出願日 平成11年6月4日 (1999. 6. 4)
(85) 翻訳文提出日 平成13年10月24日 (2001. 10. 24)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 1 2 5 0 9
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 6 5 0 1 8
(87) 国際公開日 平成12年11月2日 (2000. 11. 2)
(31) 優先権主張番号 0 9 / 2 9 9 , 4 0 2
(32) 優先日 平成11年4月26日 (1999. 4. 26)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セント ポール, ビー. オー. ボックス
33427, スリーエム センター
(72) 発明者 センジャー エルスパード, チェリル
エル.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セント ポール, ビー. オー. ボックス
33427
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化された二酸化炭素流体組成物およびその使用

(57) 【要約】

圧縮流体二酸化炭素と、不活性ガスと、フルオロケミカル安定剤とを含んでなる安定な流体が開示されている。
この流体組成物は、金属、ガラス、セラミックス、天然および合成のポリマー、ならびに布を清浄化するのに有用であるとともに、植物から精油を抽出する場合のように所望の物質を抽出するのに有用である。

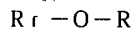
【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧縮流体二酸化炭素と、不活性ガスと、該二酸化炭素に可溶な非イオン性フルオロケミカル安定剤とを含んでなる流体組成物。

【請求項2】 前記フルオロケミカル安定剤が、1個以上のカテナリー窒素ヘテロ原子またはカテナリー酸素ヘテロ原子を含有していてもよい非イオン性の直鎖状または分枝状の環式または非環式のフッ素化炭化水素を含む、請求項1に記載の流体組成物。

【請求項3】 前記フルオロケミカル安定剤が、直鎖状または分枝状の環式または非環式のペルフルオロアルカン、ペルフルオロエーテル、ペルフルオロポリエーテルおよびペルフルオロアミンからなる群より選択される、請求項2に記載の流体組成物。

【請求項4】 前記フルオロケミカル安定剤が、一般式：



〔式中、 R_f および R は、互いに同じであっても異なってもよく、置換および無置換のアルキル基、アリール基、およびアルキルアリール基からなる群より選択され、 R_f は過フッ素化されており、 R はフッ素原子を含有していない。〕で表わされるフッ素化エーテルを含む、請求項3に記載の流体組成物。

【請求項5】 前記圧縮流体 CO_2 中の前記不活性ガスの割合が約1～75重量%である、請求項1に記載の流体組成物。

【請求項6】 前記流体組成物中の前記フルオロケミカル安定剤の濃度が約0.01～10体積%である、請求項1に記載の流体組成物。

【請求項7】 基材から所望の成分を抽出する方法であって、

(a) 該所望の成分の抽出を行うのに十分な時間にわたって請求項1に記載の流体組成物に該基材を接触させるステップと、

(b) 該所望の成分を含有した該流体組成物を該基材から分離するステップと、

(c) 該所望の成分を該流体組成物から分離するステップと、
を含んでなる方法。

【請求項8】 前記流体組成物が二酸化炭素を25～99重量%含む、請求

項7に記載の方法。

【請求項9】 前記流体組成物が、水、低級アルコール、カルボン酸、エステル、アミド、ケトン、アルカン、ヒドロクロカーボン、ヒドロクロフルオロカーボンおよびエーテルからなる群より選択される共溶媒を更に含む、請求項7に記載の方法。

【請求項10】 基材から汚染物質を清浄除去する方法であって、

(a) 該基材の該汚染物質を除去または追い出すのに十分な時間にわたって請求項1に記載の流体組成物に該基材を接触させるステップと、

(b) 該汚染物質を含有する該流体組成物を該基材から分離するステップと、

(c) 該汚染物質を該流体組成物から分離するステップと、

を含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、新規な流体組成物に関する。特に、本発明は、圧縮流体二酸化炭素と、不活性ガスと、フルオロケミカル安定剤とを含んでなる流体組成物に関する。

【0002】

発明の背景

米国特許第5,780,565号(Cloughら)には、液体CO₂または超臨界CO₂と、重合媒質としてのペルフルオロカーボンまたはヒドロフルオロカーボンとの混合物が記載されている。この場合、生成するポリマーは媒質に不溶である。

【0003】

米国特許第5,515,920号(Lukら)には、CO₂のような液化ガスと、低透過性の貯留層中の坑井からの原油および天然ガスの生産を促進するためのフラクチャリング流体としての粒状プロップアントと、の混合物の使用が記載されている。

【0004】

国際特許出願公開第96/27704号には、「高密度化」CO₂と界面活性剤とを含んでなるドライクリーニング用の系が記載された。界面活性剤には、「CO₂親和性」部分と「CO₂疎外性」部分とが含まれる。国際特許出願公開第97/16264号には、流体CO₂と機能性フッ素化合物とを含んでなるドライクリーニング用の系が記載されている。

【0005】

窒素と二酸化炭素との混合物は当技術分野で公知である。Araiらは、Journal of Chemical Engineering of Japan, volume 4, no. 2, 1971, pp. 113-122で二成分系に対する圧力、体積、温度および組成の関係について報告した。

【0006】

米国特許第4561452号(Gaehrs)には、タバコからニコチンを抽

出するために二酸化炭素と窒素との混合物を含んでなる圧縮ガス状溶媒を使用することについての記載があり、また米国特許第4,714,617号(Gaehrs)には、コーヒーからカフェインを抽出するために二酸化炭素と窒素との混合物を含んでなる圧縮ガス状溶媒を使用することについての記載がある。

【0007】

しかしながら、高剪断条件下においてさえも、液体CO₂と窒素とのエマルジョンまたはフォームは一般に安定ではなく、容易に相分離を起こして流体および/またはガスが失われるとともに流体のレオロジー特性が変化する。従って、そのような組成物を安定化させることが望ましいであろう。

【0008】

発明の概要

一態様において、本発明は、圧縮流体二酸化炭素と、圧縮流体二酸化炭素に溶解または分散された不活性ガスと、液状非イオン性フルオロケミカル安定剤とを含んでなる流体組成物を提供する。流体組成物が保持される温度および圧力ならびに流体組成物の成分の相対濃度にもよるが、本発明の流体組成物は、2種以上の状態で存在することが可能である。例えば、流体組成物は、液-液エマルジョン、液-液マイクロエマルジョン、液-液ディスパーションまたは溶液の形態の単一液体状態で存在することが可能である。フォームまたは液-気ディスパーションの形態の二つの状態で存在することも可能である。流体組成物は驚くほど安定であり、たとえ剪断力の不在下であっても一般に数週間を超えてもお相分離を起こさない。

【0009】

本発明の流体組成物は、例えば、植物組織から精油を抽出するときのように基材から所望の成分を単離および回収する抽出プロセス、ドライクリーニングプロセスのように汚れを除去する清浄化プロセス、および重合プロセスなどで使用される反応媒質としての用途を含めて、多数の用途で使用することが可能である。安定な流体組成物は、二酸化炭素と不活性ガスの両方が非毒性かつ非汚染性であるという利点を提供する。これにより、清浄化および抽出を含めて多くの用途に由来するVOCおよび有害有機溶媒を排除することができる。また、安定な流体

組成物は、圧力を開放して流体組成物を蒸発させることにより廃棄上の利点を呈するとともに残留物をほとんど残さない。

【0010】

本発明の他の態様において、抽出可能な成分を含有する基材を本発明の流体組成物に接触させることにより抽出可能な成分を基材から除去することを含んでなる抽出方法が提供される。その後、抽出可能な成分を流体組成物から分離することが可能であるとともにより流体組成物をリサイクルすることが可能である。この方法は、植物から精油を抽出したり、コーヒー豆からカフェインを抽出したり、タバコからニコチンを抽出したりするために使用することが可能である。

【0011】

本発明の他の態様において、汚染物質を含有する基材を本発明の流体組成物に接触させることにより汚染物質を基材から除去することを含んでなる清浄化方法が提供される。汚染物質を含有する流体組成物を基材から分離した後、汚染物質を流体組成物から分離することが可能であるとともにより流体組成物をリサイクルすることが可能である。この清浄化方法は、工業用の脱脂操作または脱水操作のような多くの工業用および消費者用の清浄化操作あるいは衣服および織物のドライクリーニングに使用することが可能である。

【0012】

詳細な説明

本明細書中で使用する場合、フォーム、ディスパージョンおよびエマルジョンに関して「安定」とは、所望の最終使用を可能にするのに十分な時間にわたって流体の物理的および機能的性質が実質的に不変のままであることを意味する。

【0013】

本明細書中で使用する場合、「流体」とは、溶液、ディスパージョン、エマルジョン、フォームおよびマイクロエマルジョンを指す。加圧下では流体の正確な物理的状態を特性付けることは困難な場合が多い。マイクロエマルジョンの液滴サイズまたは粒子サイズは小さすぎて光が散乱されないため、溶液およびマイクロエマルジョンはいずれも均一で透明に見える。加圧下にある流体のエマルジョンとフォームは識別できない場合が多い。なぜなら、エマルジョンからフォーム

に変換したときにレオロジー特性の変化を示さない可能性があるからである（例えば、Blauerらの文献（Society of Petroleum Engineers, SPE論文18214, 1988）を参照されたい）。Blauerらは、温度が不連続相のバブルポイントよりも高いときに流体はフォーム状態をとり、それよりも低いときにマイクロエマルジョン状態をとると述べている。しかしながら、平均流体圧力が不連続相の臨界圧力よりも高いときには、液体から気体への明瞭な変化は生じない。

【0014】

本明細書中で使用する場合、二酸化炭素に関して「圧縮流体」という用語は、温度、圧力および組成にもよるが、超臨界流体、近臨界流体、膨張液体または高圧縮ガスを意味する。例えば、Supercritical Fluids, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, John Wiley and Sons, N. Y., vol. 23, pp. 453を参照されたい。

【0015】

圧縮流体二酸化炭素は、超臨界状態、圧縮ガス状態、近臨界流体状態、膨張液体状態または液体状態で存在することが可能であるとともに本発明の組成物を調製するために使用することが可能である。本発明の組成物または方法で液状CO₂を使用する場合、温度は、好ましくは約31℃未満である。圧縮ガス状CO₂を使用する場合、圧力は、好ましくは約20～75バール（2～7.6MPa）である。CO₂は、超臨界状態で、すなわち、圧力を更に増加させてもCO₂を液化することのできない温度またはそれを超える温度で使用することも可能である。CO₂の熱力学的性質については、例えば、McHugh and Krukonis, Supercritical Fluid Extraction, Butterworth-Heinemann, N. Y., 1994に記載されている。圧縮流体CO₂の物理的状态は、組成物に対する所望の最終使用（例えば、清浄化または抽出）および所望の最終使用が典型的に行われる作業温度および作業圧力に依存する。

【0016】

不活性ガスは、標準温度および標準圧力でガス状であり圧縮流体CO₂の温度および圧力で液体または超臨界流体に変換することができず更に使用条件下で非反応性である任意の化合物または元素であってよい。非反応性とは、容器、装置、基材または流体環境に対して認知できるほどガスが反応性でないことを意味する。そのような不活性ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、クリプトンおよびキセノンが挙げられる。多くの用途では、流体組成物の使用温度および使用圧力においてガスが非反応性であれば、通常は不活性であるとみなされない他のガスを使用することも可能である。これらのガスとしては、例えば、メタン、エタン、天然ガス、ならびに使用条件下で非反応性である他のガスが挙げられる。

【0017】

より具体的には、流体組成物に使用される不活性ガスは、流体組成物の保存、搬送または処理に使用される容器または装置のいかなる金属、ガラスに対しても非反応性でなければならない。それは流体組成物に接触するいかなる基材に対しても非反応性でなければならない。例えば、清浄化プロセスに使用されるときは布、金属またはガラスに対して、抽出プロセスに使用されるときは植物組織のような生物学的物質に対して、あるいは油を回収するためのフラクチャリングプロセスに使用されるときは岩石および鉱物の地層に対して、非反応性でなければならない。更に、流体の使用時に暴露される可能性のある大気中のガス、水または油などのいかなる液体および気体に対しても非反応性でなければならない。

【0018】

圧縮流体CO₂中の不活性ガスの割合は、流体の所望の最終使用にもよるが、約1～75重量%の範囲で変化させることが可能である。不活性ガスの濃度が低いと、流体は、溶液（またはマイクロエマルジョン）として生じ、不活性ガスに起因して比較的低い粘度であるという特性付けがなされる。より高い濃度では、所定の温度および圧力において、不活性ガスは、更に高い粘度を有するフォームまたはエマルジョンを生成するであろう。より低い粘度の流体は、抽出および清浄化のような用途に特に有用である。

【0019】

本発明のフルオロケミカル安定剤には、直鎖状、分枝状、または環状であってもよく場合により1個以上の窒素または酸素のような追加のカテナリーヘテロ原子を含有していてもよい非イオン性フッ素化炭化水素が含まれる。安定剤は、完全におよび部分的にフッ素化されたアルカン、アミン、エーテル、および芳香族化合物からなる群より選択することが可能である。好ましくは、フルオロケミカル安定剤は非官能性である。すなわち、フルオロケミカル安定剤には、重合性の官能基、酸、塩基、酸化剤、還元剤または求核試薬に対して反応性の官能基が存在しない。好ましくは、フッ素原子の数は、フルオロケミカル安定剤中の水素原子の数を上回る。不燃性にするために、好ましくは、以下の式に示されるごとくフッ素原子の数が水素原子の数と炭素-炭素結合の数との和に等しいかまたはそれを上回るようにフッ素原子、水素原子、および炭素原子の数を関連付けることができる。

$$\text{F原子の数} \geq (\text{H原子の数} + \text{C}-\text{C結合の数})$$

【0020】

フルオロケミカル安定剤として有用な化合物の一つのクラスには、炭素に結合したすべての水素がフッ素原子で置換されているペルフルオロカーボンが含まれる。そのような化合物は不活性で高い熱安定性を呈することが知られている。そのような過フッ素化化合物には、直鎖状であっても分枝状であってもよく環式であっても非環式であってもよいペルフルオロアルカン、ペルフルオロアミンおよびペルフルオロエーテルが含まれていてもよい。過フッ素化化合物としては、例えば、一般式 $\text{C}_n \text{F}_{2n+2}$ を有するペルフルオロアルカン、一般式 $\text{C}_n \text{F}_{2n+2} \text{O}_m$ を有するペルフルオロエーテルおよびポリエーテル、ならびに一般式 $\text{C}_n \text{F}_{2n+3} \text{N}$ を有するペルフルオロアミンが挙げられる。式中、 n は3～20の整数であり、 m は1～5である。

【0021】

有用な過フッ素化液体には、典型的には3～20個の炭素原子が含まれ、場合により二価の酸素原子または三価の窒素原子のようなカテナリーヘテロ原子が1個以上含まれていてもよい。本明細書中で使用される「過フッ素化液体」という用語には、水素原子のすべて（または本質的にすべて）がフッ素原子で置換され

ている有機化合物が含まれる。代表的な過フッ素化液体としては、環式および非環式のペルフルオロアルカン、ペルフルオロアミン、ペルフルオロエーテル、ペルフルオロシクロアミン、およびそれらの任意の混合物が挙げられる。代表的な過フッ素化液体の具体例としては、次の化合物が挙げられる：ペルフルオロペンタン、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロヘプタン、ペルフルオロオクタン、ペルフルオロメチルシクロヘキサン、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロトリアミルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、ペルフルオロ-N-エチルモルホリン、ペルフルオロイソプロピルモルホリン、ペルフルオロ-N-メチルピロリジン、ペルフルオロ-1, 2-ビス(トリフルオロメチル)ヘキサフルオロシクロブタン、ペルフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、ペルフルオロトリエチルアミン、ペルフルオロジブチルエーテル、およびこれらの過フッ素化液体と他の過フッ素化液体との混合物。

【0022】

本発明に使用できる市販の過フッ素化液体としては、FLUORINERT FC-43TM -Electronic Fluid、FLUORINERT FC-72TM -Electronic Fluid、FLUORINERT FC-77TM -Electronic Fluid、FLUORINERT FC-84TM -Electronic Fluid、FLUORINERT FC-87TM -Electronic Fluid、Performance Fluid PF-5060TM、Performance Fluid PF-5070TM、およびPerformance Fluid PF-5052TMが挙げられる。これらの液体のいくつかについては、3M Co., St. Paul, Minn. から入手可能な1991年2月発行の製品案内98-0211-6086(212)NPIのFLUORINERTTM Electronic Fluidsに記載されている。本発明に有用であると考えられる他の市販の過フッ素化液体としては、Montedison Inc., Italyから入手可能なGALDENTM LS流体、DuPontから入手可能なKRYTOXTM 流体およびBNFL Fluorochemicals Ltd. から入手可能なFLUTECHTM PP流体として販売されている過フッ素化

液体が挙げられる。

【0023】

過フッ素化合物は公知であり、直接的フッ素化、電気化学的フッ素化、フッ素含有モノマーの付加重合およびフッ素含有モノマーの酸化重合のような方法により製造可能である。例えば、Chemistry of Organic Fluorine Compounds II, M. Hudlicky and A. Pavlath, Eds., ACS Monograph 187, American Chemical Society, Washington, D. C., 1995, pp. 95-120を参照されたい。

【0024】

フルオロケミカル安定剤には脂肪族水素原子が含まれていることが好ましい。過フッ素化合物には塩素原子が存在しないので、これらの化合物はオゾン破壊物質ではないが、大気中での寿命が長いこと地球温暖化能（GWP）を呈する可能性がある。フルオロケミカル安定剤には分子中に少なくとも1個の脂肪族水素原子が含まれていることが好ましい。これらの化合物は、一般に、熱的および化学的に非常に安定であり、従って、オゾン破壊能がゼロであることに加えて地球温暖化能が低い。

【0025】

脂肪族または芳香族の水素原子を1個以上含有する部分フッ素化液体は、本発明の流体組成物に利用することが可能である。そのような液体には、対応する上記の過フッ素化合物のときと同様に、典型的には3～20個の炭素原子が含まれ、場合により二価の酸素原子または三価の窒素原子のようなカテナリーヘテロ原子が1個以上含まれていてもよい。有用な部分フッ素化液体としては、環式および非環式のフッ素化されたアルカン、アミン、エーテル、シクロアミン、およびそれらの任意の混合物が挙げられる。好ましくはフッ素原子の数は水素原子の数を上回り、より好ましくはフッ素原子の数は水素原子の数と炭素-炭素結合の数とを合わせた合計に等しいかまたはそれを上回る。環境上の懸念から好ましい訳ではないが、部分フッ素化液体には場合により1個以上の塩素原子が含まれていてもよい。但し、そのような塩素原子が存在する場合、ジェミナル炭素原子上

または隣接炭素原子上に少なくとも2個の水素原子が存在することが前提となる。

【0026】

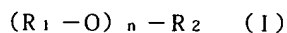
フルオロケミカル安定剤として有用な部分フッ素化液体の一つのクラスは、ヒドロフルオロカーボン、すなわち、炭素、水素およびフッ素だけを有し、場合に よりカテナリーの二価の酸素および／または三価の窒素を有する化合物である。そのような化合物は非イオン性であり、直鎖状であっても分枝状であってもよく環式であっても非環式であってもよい。そのような化合物は、式 $C_n F_m H_{2n+2-m}$ [式中、 n は、両端を含めて約3～20であり、 m は少なくとも1であり、そして1個以上の非隣接 $-CF_2-$ 基は、カテナリーの酸素原子または三価の窒素原子で置換されているともよい。] で表わされる。好ましくはフッ素原子の数は水素原子の数に等しいかまたはそれよりも大きく、より好ましくはフッ素原子の数は水素原子の数とフッ素原子の炭素-炭素結合の数とを合わせた合計に等しいかまたはそれを上回る。

【0027】

部分フッ素化液体の他の有用なクラスとしては、ヘキサフルオロキシレンの ようなフルオロアルキル置換芳香族化合物が挙げられる。

【0028】

本発明の安定な流体組成物を形成するのに特に有用なヒドロフルオロカーボン液体の好ましいクラスには、一般式：



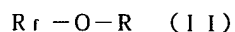
[式I中、 n は、両端を含めて1～3の数であり、 R_1 および R_2 は、互いに同じであるかまたは異なっており、アルキル基、アリール基、およびアルキルアリール基ならびにそれらの誘導体からなる群より選択される。]

で表わされるフッ素化エーテルが含まれる。 R_1 および R_2 のうちの少なくとも一方に少なくとも1個のフッ素原子が含まれ、 R_1 および R_2 のうちの少なくとも一方に少なくとも1個の水素原子が含まれる。 R_1 および R_2 は、直鎖状、分枝状、環式または非環式であってもよく、場合により、 R_1 および R_2 のうちの一方または両方に、三価の窒素または二価の酸素のようなカテナリーヘテロ原子

が1個以上含まれていてもよい。好ましくはフッ素原子の数は水素原子の数に等しいかまたはそれよりも大きく、より好ましくはフッ素原子の数は水素原子の数と炭素-炭素結合の数とを合わせた合計数に等しいかまたはそれを上回る。環境上の懸念から好ましい訳ではないが、場合により R_1 もしくは R_2 またはそれらの両方に1個以上の塩素原子が含まれていてもよい。但し、そのような塩素原子が存在する場合、それらの存在する R_1 基または R_2 基に少なくとも2個の水素原子が存在することが前提となる。

【0029】

より好ましくは、本発明の流体組成物は、式：



〔上記の式I中、 R_f および R は、 R_f に少なくとも1個のフッ素原子が含まれ R にフッ素原子が含まれないことを除いて、式Iの R_1 および R_2 に対して定義した通りである。〕

で表わされるフッ素化エーテルを用いて調製される。より好ましくは、 R は、非環式の分枝鎖または直鎖のアルキル基、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、 i so-プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、または t -ブチルであり、 R_f は、好ましくは、3～約14個の炭素原子を有する環式または非環式の分枝鎖または直鎖のアルキル基のフッ素化誘導体、例えば、 $n-C_4F_9-$ 、 $i-C_4F_9-$ 、 $i-C_3F_7-$ 、 $(n-C_3F_7)CF-$ または $cyclo-C_6F_{11}-$ である。 R_f には、場合により、三価の窒素原子または二価の酸素原子のようなカテナリーヘテロ原子が1個以上含まれていてもよい。

【0030】

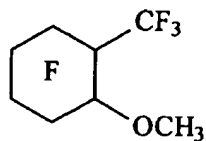
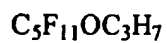
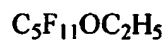
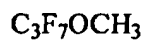
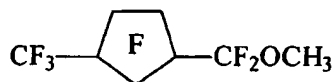
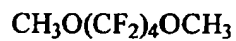
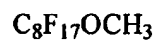
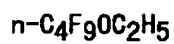
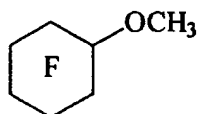
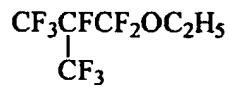
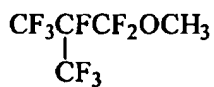
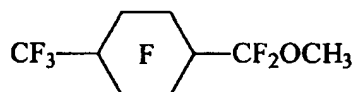
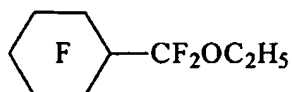
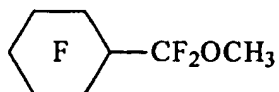
好ましい実施形態において、 R_1 および R_2 、または R_f および R は、化合物が少なくとも3個の炭素原子を有し化合物中の水素原子の全数が多くともフッ素原子の数に等しくなるように選択される。最も好ましい実施形態において、 R_1 および R_2 、または R_f および R は、化合物が少なくとも3個の炭素原子を有しより好ましくはフッ素原子の数が水素原子の数と炭素-炭素結合の数とを合わせた合計に等しいかまたはそれを上回るように選択される。

【0031】

式IおよびIIで表わされる代表的なヒドロフルオロエーテル化合物としては、次の化合物が挙げられる。

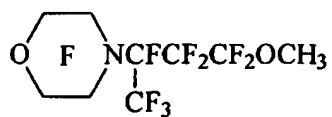
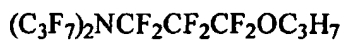
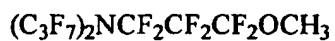
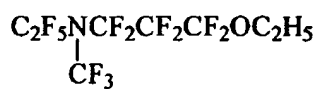
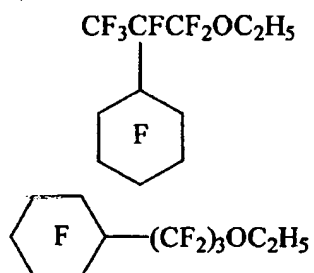
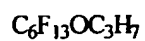
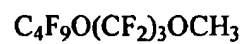
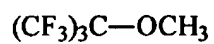
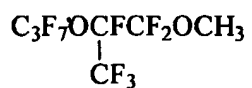
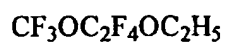
【0032】

【化1】



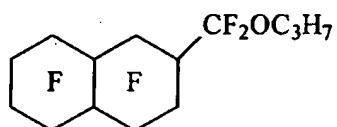
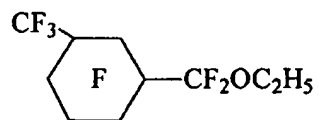
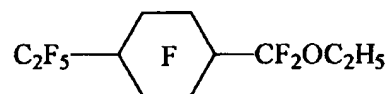
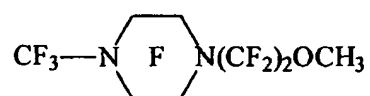
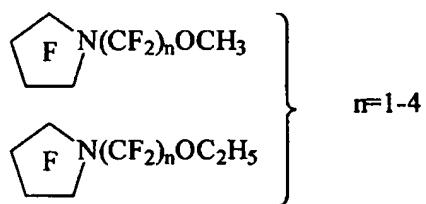
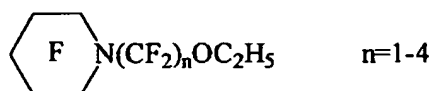
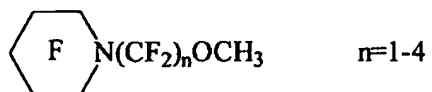
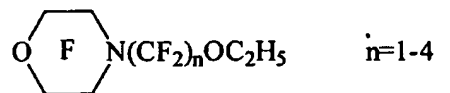
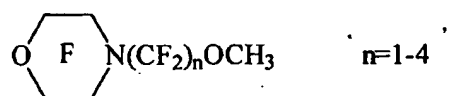
【0033】

【化2】



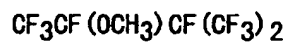
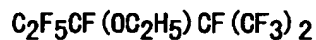
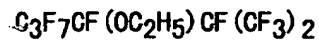
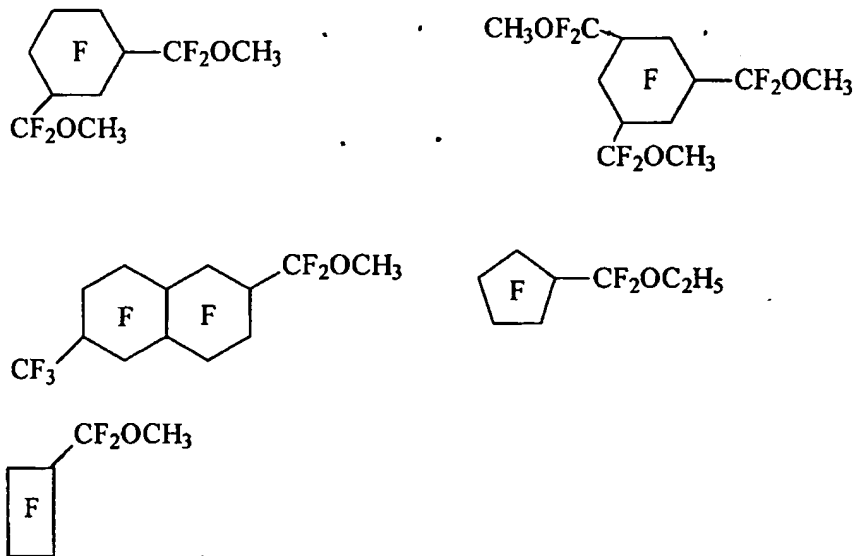
【0034】

【化3】



【0035】

【化4】



〔式中、内部に「F」と記された環状構造は過フッ素化されている。〕

【0036】

好ましい分離型ヒドロフルオロエーテルとしては、 $C_3F_7OCH_3$ 、 $(CF_3)_2CFOCH_3$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2OCH_3$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2OC_2H_5$ 、 $(CF_3)_3COCH_3$ 、 $CH_3O(CF_2)_4OCH_3$ 、 $CH_3O(CF_2)_6OCH_3$ 、 $C_3F_7OC_2H_5$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $c-C_7F_{13}OCH_3$ 、 $c-C_7F_{13}OC_2H_5$ 、 $C_7F_{15}OCH_3$ 、 $C_7F_{15}OC_2H_5$ 、 $C_{10}F_{21}OCH_3$ 、および $C_{10}F_{21}OC_2H_5$ が挙げられる。「分離型」とは、水素原子とフッ素原子が隣接炭素原子に見いだされないことを意味する。1種以上のフッ化エーテルのブレンドも

また、本発明を実施するのに有用であると考えられる。

【0037】

ヒドロフルオロエーテルを得る合成ルートは多数知られている。これらの方法は二つのグループ、すなわち、エーテル化合物をフッ素化する方法とフッ素含有前駆体との反応により化合物中にエーテル結合を形成する方法とに大別することが可能である。前者の方法としては、(1) エーテル化合物の直接的フッ素化および(2) エーテル化合物の電気化学的フッ素化が挙げられる。後者の方法としては、(3) フッ素化オレフィンへのアルコールの付加反応、(4) 部分フッ素化アルコールのアルキル化、および(5) 好適なアルキル化剤を用いるフッ素化カルボニル化合物の非触媒的アルキル化が挙げられる。特開平6-293686号には、こうした様々な方法について部分的に概説がなされている。

【0038】

本発明の方法に使用するのに好適なフッ素化エーテル(アルコキシ置換ペルフルオロ化合物)は、無水極性非プロトン性溶媒中で対応する過フッ素化アシルフルオリドまたは過フッ素化ケトンと無水アルカリ金属フッ化物(例えば、フッ化カリウムまたはフッ化セシウム)または無水フッ化銀との反応により調製される過フッ素化アルコキシドのアルキル化によって調製することができる。(例えば、仏国特許第2,287,432号、独国特許第1,294,949号、および米国特許第5,750,797号(Flynnら)に記載の調製方法を参照されたい。)このほか、フッ素化第三級アルコールを水酸化カリウムや水素化ナトリウムなどの塩基と反応させることによりフッ素化第三級アルコキシドを生成し、次いでアルキル化剤との反応によりアルキル化することができる。

【0039】

調製に使用するのに好適なアルキル化剤としては、ジアルキルスルフェート(例えば、ジメチルスルフェート)、アルキルハリド(例えば、メチルヨード)、アルキルp-トルエンスルホネート(例えば、メチルp-トルエンスルホネート)、アルキルペルフルオロアルカンスルホネート(例えば、メチルペルフルオロメタンスルホネート)などが挙げられる。好適な極性非プロトン性溶媒としては、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、およびジエチレ

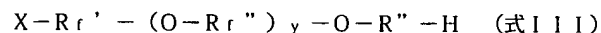
ングリコールジメチルエーテルのような非環式エーテル類、メチルホルメート、エチルホルメート、メチルアセテート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、およびエチレンカーボネートのようなカルボン酸エステル類、アセトニトリルのようなアルキルニトリル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、およびN-メチルピロリドンのようなアルキルアミド類、ジメチルスルホキシドのようなアルキルスルホキシド類、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、および他のスルホランのようなアルキルスルホン類、N-メチル-2-オキサゾリドンのようなオキサゾリドン類、ならびにそれらの混合物が挙げられる。

【0040】

更にもう一つの選択肢として、1998年3月17日出願の米国特許出願第09/042819号(Lamannaら)に記載されているようにルイス酸触媒の存在下でケトンまたは酸フルオリドのようなフッ素化カルボニル化合物をアルキル化剤と反応させることによってフッ素化エーテルを調製することが可能である。

【0041】

他の有用なヒドロフルオロエーテルは、式III:



[式中、

Xは、FまたはHのいずれかであり、

Rf'は、1〜約12個の炭素原子を有する二価の過フッ素化有機基であり、

Rf''は、1〜約6個の炭素原子を有する二価の過フッ素化有機基であり、

R''は、1〜6個の炭素原子を有する二価の有機基であり、好ましくは、R''は過フッ素化されており、そして

yは、0〜4の整数である。]

に示される一般式によって表わすことのできる米国特許第5,658,962号(Mooreら)に記載のω-ヒドロフルオロアルキルエーテルである。

【0042】

本発明の方法に使用するのに好適な式IIで表わされる代表的な化合物として

は以下の化合物が挙げられる。

【0043】

【表1】

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OCF}_2(\text{CF}_2)_5\text{H}$	$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$
$\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_p\text{CFHCF}_3$ 、 式中、 $p=0\sim5$	$\text{HCF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4)_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{H}$ 、式中、 $m=0\sim2$ および $n=0\sim3$
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{H}$	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OCFHCF}_3$
$\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$	$\text{HC}_3\text{F}_8\text{OC}_3\text{F}_6\text{H}$
$\text{HC}_3\text{F}_8\text{OCH}_3$	$\text{C}_5\text{F}_{11}\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCF}_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$
$\text{c-C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{H}$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCH}_2\text{F}$ および
$\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{H}$	

【0044】

式I I Iで表わされる ω -ヒドロフルオロアルキルエーテルは、米国特許第5,658,962号に記載されているように、対応する前駆体であるフルオロアルキルエーテルカルボン酸およびその塩または好ましくはその鹼化可能なアルキルエステルを脱炭酸することによって調製することができる。

【0045】

このほか、対応する ω -クロロフルオロアルキルエーテル（例えば、米国特許第5,785,950号および米国特許第5,403,575号（Flynnら）に記載の ω -クロロフルオロアルキルエーテル）を還元することによって ω -ヒドロフルオロアルキルエーテルを調製することができる。これについては米国特許第5,658,962号にも記載されている。

【0046】

フルオロケミカル安定剤は、液体 CO_2 または超臨界 CO_2 に少なくとも0.01重量%から完全混和までの範囲で可溶でなければならない。好ましくは、フルオロケミカル安定剤は、液体 CO_2 または超臨界 CO_2 に少なくとも0.05

重量%可溶でなければならない。CO₂への安定剤の溶解度は、覗き窓を備えた圧力容器に液体CO₂または超臨界CO₂を充填することによって測定することが可能である。一般的には、本発明のフッ素化安定剤は、透明な溶液（またはマイクロエマルジョン）を生成し、分離相間の界面は観測されない。より溶解性の低い物質では曇りのある溶液が生成するかまたは二つの分離相が発生するであろう。そして相間に界面が観測される可能性がある。

【0047】

フルオロケミカル安定剤は、一般に、約0.01体積%から約10体積%までの濃度で使用される。より好ましくは、安定剤は、約0.02体積%から約5体積%までの濃度で使用される。ほとんどの用途では、コストの面から、安定剤は、圧縮流体CO₂と不活性ガスとの安定な組成物を生成するのに必要な最小量で使用される。

【0048】

本発明の流体組成物は、清浄化プロセスおよび抽出プロセスの両方に有用である。清浄化プロセスでは望ましくない成分または汚染物質が基材から除去され、抽出プロセスでは所望の成分が基材から分離されるので、これらのプロセスは類似している。

【0049】

本発明の抽出方法では、精油などの所望の物質の抽出を行うのに十分な時間にわたって植物組織などの基材を流体組成物に接触させる。一般的には、プロセスの圧力および温度は、基材および基材中のいかなる不要な成分をも損傷のない状態に保持しつつ所望の物質を最適かつ優先的に抽出するように選択される。本発明の抽出方法は、例えば、全粒コーヒーまたは粉碎コーヒーからカフェインを抽出したり、動物質もしくは植物質または他の脂質含有物質から脂肪を抽出したり、スパイスからスパイス抽出物を抽出したり、タバコからニコチンを抽出したり、植物組織からピレトリンを抽出したり、ポリマーから残留溶媒およびモノマーを抽出したりするために使用することが可能である。

【0050】

有利には、流体組成物は、コーヒーからカフェインを抽出する場合のように所

望の成分は抽出するがコーヒーの芳香成分および油のような他の成分は抽出しないように圧縮流体CO₂、フルオロケミカル安定剤および不活性ガスの相対比率を選択することが可能なものである。純粋な圧縮流体CO₂は、特定の成分を抽出するうえで比較的強力な溶媒である可能性があり、典型的には、所望の成分を抽出する際にCO₂の非選択性に起因して他の成分も抽出される。例えば、コーヒーからカフェインを抽出する場合、香味成分のような他の成分も抽出されてしまい脱カフェインコーヒーの品質を損なう可能性がある。N₂のような不活性ガスを流体組成物に添加すると、流体組成物の溶解力が軽減または低減されてより選択的な抽出が可能になる。

【0051】

CO₂と不活性ガスの比率は抽出される成分に依存し、一般的には、CO₂が25～99重量%の範囲、不活性ガスが1～75重量%の範囲である。より強力な抽出流体が望まれる場合、CO₂の量は好ましくは25%よりも多く、より好ましくは50%よりも多い。しかしながら、基材から成分を選択的に抽出することが望まれる場合、不活性ガスの比率を増大させることによって抽出流体の溶解力を減少させることも可能である。

【0052】

抽出プロセスで使用される操作圧力は、抽出される物質に依存してかなり変化するであろう。流体組成物の不活性ガス成分（例えば、窒素）は一般に低い臨界温度を有するので、圧力は約2～70MPaの範囲、好ましくは約2～25MPaの範囲である。抽出プロセスの操作温度も同様に広範に変化するであろう。操作温度は0℃～200℃の範囲で変化させることが可能であるが、好ましくは20℃～100℃である。抽出時、所定の流体組成（CO₂と不活性ガスの相対量）において、流体がマイクロエマルジョンまたは溶液の形態を保つように流体の圧力および温度を選択することが望ましい。エマルジョンやフォームのような流体の物理的状態は、流体の粘度の増加および湿潤性の低下に起因して抽出効率に悪影響を及ぼすであろう。

【0053】

本発明の方法には更に、抽出された成分を含有する流体を基材から分離する分

離ステップが含まれていてもよく、更にまた、抽出された成分を抽出流体から分離して抽出流体をリサイクルするステップが含まれていてもよい。分離は、便宜上、系の圧力および／または温度を変化させることによって行われることが多い。通常、CO₂の臨界点を越えた場合、圧力が低下すると抽出される成分の溶解度は減少するであろう。通常、CO₂の臨界点を下回った場合、温度が低下すると抽出される成分の溶解度は減少するであろう。従って、臨界点を超えて操作する場合、圧力を低下させることにより、抽出される成分の溶解度を減少させて分離を容易にすることが可能であり、あるいは臨界点未満で操作する場合、温度を低下させれば同様に分離が容易になるであろう。

【0054】

このほか、基材と接触させて周囲圧力またはそれに近い圧力まで圧力を開放することにより抽出流体中の気体成分の蒸発および所望の抽出成分の析出を起こし、抽出流体を分離することができる。更に、流体組成物中の不活性ガスの比率を増大させれば、一般に、抽出流体中の抽出成分の溶解度が低下し、結果として選択的な沈殿が起こるであろう。

【0055】

所望により、少量の共溶媒を流体組成物に添加して、組成物の溶解力を改良したり所望の化合物を選択的に抽出したりすることも可能である。共溶媒は、一般的には、流体組成物の約10重量%未満である。そのような共溶媒としては、水、低級アルコール類、例えば、メタノール、エタノールまたはプロパノール、カルボン酸類およびその誘導体（例えば、エステルおよびアミド）、ケトン類、アルカン類、アルケン類、ヒドロクロカーボン類、ヒドロクロフルオロカーボン類および炭化水素エーテル類が挙げられる。例えば、少量の水を添加するとコーヒーからのカフェインの抽出またはタバコからのニコチンの抽出がかなり促進される。水を添加すると流体中に少量の炭酸が生成し、これにより植物質基材からのニコチンやカフェインのようなアルカロイドの抽出がかなり促進されるものと考えられる。

【0056】

流体組成物はまた、基材から汚染物質を除去する場合のように、望ましくない

成分を除去するのに十分な時間にわたって基材を流体組成物に接触させる清浄化方法にも有用である。この方法には更に、汚染物質を含有する流体組成物を基材から分離するステップおよび汚染物質を流体組成物から更に分離するステップが含まれていてもよい。

【0057】

本発明の方法は、多くの工業用および消費者用の用途に使用することが可能である。例としては、金属の成形処理および機械加工処理から得られる金属基材の清浄化、ドライクリーニングプロセスのようなテキスタイル、布および衣服の清浄化、光学素子、電子素子、および医療用具の清浄化が挙げられる。本発明の方法に有用な基材としては、多孔性および非多孔性の固体、例えば、金属、ガラス、セラミックス、天然および合成のポリマー、ならびに布が挙げられる。除去する汚染物質の例としては、グリース、油およびワックスのような有機汚染物質、無機塩、食物による汚れ、コーヒーやワインのような飲物による汚れ、ならびに水が挙げられる。

【0058】

本発明の清浄化方法に使用する場合、流体組成物には1種以上の共溶媒が含まれていてもよい。本発明のドライクリーニング方法における共溶媒の目的は、流体組成物の油溶解力を増大させることである。また共溶媒を用いることにより、共溶媒と、フルオロケミカル安定剤と、圧縮流体CO₂と、不活性ガスと、油汚染物質と、任意の洗剤とを含有する均一な溶液またはディスパージョンを生成することが可能になる。

【0059】

本発明に係る有用な共溶媒は、流体組成物に可溶であり、典型的なドライクリーニング用洗剤と相溶的であり、そして衣服に付着した汚れに典型的に見受けられる油、例えば、植物油、鉱油、または動物油、ならびに水系の汚れを可溶化することができる。上記の要件を満足する共溶媒または共溶媒の混合物はいずれも使用可能である。有用な共溶媒としては、アルコール、エーテル、グリコールエーテル、アルカン、アルケン、シクロアルカン、エステル、ケトン、芳香族化合物、シロキサン、およびヒドロクロロカーボンが挙げられる。好ましくは、共溶

媒は、アルコール、アルカン、アルケン、シクロアルカン、エステル、芳香族化合物、およびヒドロクロカーボンからなる群より選択される。

【0060】

清浄化プロセスまたは抽出プロセスはいずれも、汚染物質または抽出可能な成分を含有する基材を提供して好適な圧力容器中に基材を配置することによって行うことが可能である。次いで、個々の成分（ CO_2 、不活性ガス、フルオロケミカル安定剤、および場合により共溶媒）を別々に、同時にまたは流体組成物の2種以上の成分のブレンド混合物として添加することによって、流体組成物を容器に導入することが可能である。添加の順序は決定的な要因でない。次に、所望により、容器を加熱し、更に加圧することが可能である。

【0061】

流体組成物を基材に接触させると汚染物質が流体組成物に溶解または分散されるため、基材から汚染物質（または抽出可能な成分）が除去される。好ましくは、汚染物質（または抽出可能な成分）の除去を促進するために、容器または容器に入っている基材を攪拌する。攪拌は、機械的攪拌、音波処理、流体ジェットの使用などの任意の好適な手段により行うことが可能である。清浄化の際、所定の流体組成（ CO_2 と不活性ガスの相対量）において、流体がマイクロエマルジョンまたは溶液の形態を保つように流体の圧力および温度を選択することが望ましい。エマルジョンやフォームの形態の流体は、流体の粘度の増加および湿潤性の低下に起因して抽出効率に悪影響を及ぼすであろう。有利には、マイクロエマルジョンまたは溶液は、流体組成物の粘度を低下させることにより流体と基材との緊密な接触を促進するという恩恵を提供する。より低い粘度の流体を用いるとより良好に基材中の空隙および隙間に浸透して基材から汚染物質（または抽出可能な成分）を除去することができる。

【0062】

次に、ガス抜きまたは流体の排出を行うなどの任意の好適な手段によって、汚染物質を含有する流体組成物を基材から分離することが可能である。その後、流体組成物の温度および／または圧力を変化させることによって、汚染物質を流体組成物から分離することが可能である。有利には、流体組成物中の不活性ガスの

比率を増大させることによって汚染物質を分離することが可能である。不活性ガスの比率を増大させると、一般に、流体組成物の溶解力が低下し、結果として流体組成物から汚染物質が相分離または沈澱する。エマルジョンまたはフォームを生成するのに十分な追加の不活性ガスを添加すると、これらの物理的状態は良好に汚染物質を分散または懸濁させることのできる状態になる。

【0063】

実施例

本発明の流体は、槽の内容物を観察するための高圧窓（例えば、サファイア窓）および高圧条件下で種々の物質を添加するための追加の圧力操作系を場合により備えている攪拌ステンレス鋼反応器のような圧力容器中で調製することが可能である。反応器は、バッチモード、セミバッチモード、または連続モードで本明細書に記載のプロセスを操作することが可能である。反応器は、加熱エレメントおよび／または冷却エレメントを具備することができる。所望により、温度調節器への接続が可能であり場合によりマイクロプロセッサ制御が可能な熱電対デバイスにより温度をモニターすることができる。また反応器にマイクロプロセッサプロセス制御ユニットを取り付けることも可能である。所望により、反応器は、圧力を開放するかまたは場合により反応器から生成物を噴霧するためのガス抜き機構を具備することが可能である。好ましくは、反応器は、流体の取り出しを可能にする排出管を具備する。清浄化プロセスおよび抽出プロセスにおいて、排出管を具備すると基材からの流体の分離が促進されるので、汚染物質または抽出された成分の再析出が低減する。

【0064】

以下に記録されている実施例はいずれも、サファイア窓、マグネチックスターラーおよび場合により高圧下で種々の物質を添加するための追加の圧力操作系を備えた10 mL ステンレス鋼窓付き槽内で行った。温度制御された循環油を含有する電気素子またはコイルのいずれかで外部から槽を加熱した。温度は、温度調節器または温度表示ユニットに接続された熱電対によりモニターした。

【0065】

比較例1：フルオロケミカル安定剤の不在下におけるCO₂ およびN₂

室温に保持された10mL 高圧窓付き槽に体積の約半分まで液体二酸化炭素8.5MPa (約1200psig) で充填した。槽内に窒素ガスを11.9MPa (1690psig) で吹き込み、更に、混合を助長するために槽を振盪させた。界面を有して二つの透明な相が存在した。槽を加熱したところ、32℃および約12MPa (>1700psig) で界面が消失し、一つの透明な相が観測された。

【0066】

実施例1

10mL 高圧窓付き槽に0.17gの $C_4F_9OCH_3$ (米国特許第5,750,797号の実施例1の記載に従って調製した) を仕込んだ。ドライアイス中で槽を-3℃まで冷却し、続いて、約5mLの CO_2 を添加した。-3℃および6.4MPa (915psig) において混合物は透明であった。次いで窒素ガスを槽内に吹き込んだ。1℃および10.2MPa (1475psig) において槽の内容物は透明の状態を保持した。-21℃および7.6MPa (1090psig) まで槽を冷却した。混合物は外見上一相の透明な状態を保持した。

【0067】

実施例2

21℃の10mL 高圧窓付き槽に0.13gの $C_4F_9OC_2H_5$ (ジエチルスルフェートを用いて米国特許第5,750,797号の実施例1の記載に従って調製した) を仕込んだ。ドライアイス中で槽を-14℃まで冷却した。槽に CO_2 を最初は2.8MPa (400psig) になるまで、次いで4.9MPa (700psig) になるまで導入した。混合物は透明であった。その後、窒素ガスを槽内に吹き込み、圧力を11.8MPa (1700psig) まで上昇させた。混合物は、一つだけの相を有する透明な状態を保持した。

【0068】

実施例3

2℃の10mL 高圧窓付き槽に0.29gの $C_4F_9OC_2H_5$ を仕込んだ。9.0MPa (1300psig) の圧力になるまで槽に CO_2 を導入した。液相は透明であった。次いで窒素ガスを槽内に吹き込み、5℃で圧力を12.1M

Pa (1740 psig) まで上昇させた。最初、二つの透明な液相が観測された。槽を振盪したところ、一つの透明な液相が得られた。11℃まで槽を加温しても液は透明な状態を保持した。更にN₂を吹き込んだ結果、二つの相が生成し、これを混合したところ一つの透明な相になった。

【0069】

実施例4

27℃の10mL 高圧窓付き槽に0.1mLのC₄F₉OC₂H₅を仕込んだ。6.5MPa (925 psig) まで槽にCO₂を導入した。CO₂/C₄F₉OC₂H₅混合物は透明であった。次いで窒素ガスを槽内に吹き込み、26℃で圧力を11.3MPa (1625 psig) まで上昇させた。透明なガスヘッドスペースと共に二つの疊った液相が観測された。数分間放置したところ、疊りのある一つだけの液相が存在した。槽を振盪した。10分間を超えても液は疊った状態を保持した。更に30分間経過した後、液は透明になったが、わずかな加熱で疊った状態になった。

【0070】

実施例5

10mL 高圧窓付き槽に0.11gのN(C₄F₉)₃ (3M Company, St. Paul, MNからFC-43™として入手可能)を仕込んだ。7.7MPa (1100 psig)の圧力になるまで槽にCO₂を導入した。液相は最初は疊っていたが、数分以内でより透明になった。ドライアイス中で槽を12℃まで冷却した。液相(CO₂+N(C₄F₉)₃)は、6.1MPa (870 psig)で透明であった。4.0MPa (570 psig)で-11℃まで冷却を続けた。次いで窒素ガスを槽内に吹き込み、-6℃で圧力を11.0MPa (1580 psig)まで上昇させた。液相は疊った状態(液体CO₂中にN₂が分散された状態)になり、-15℃および10.3MPa (1480 psig)まで冷却したところ疊った状態を保持した。槽を加温させた。7℃および12.4MPa (1800 psig)において、メニスカスはもはや観測されず、流体組成物全体が疊った外観を呈した。室温および13.9MPa (2000 psig)まで槽を加温したところ、外観は同じ状態を保持した。

【0071】

実施例6

10mL高圧窓付き槽に、構造 $F_3CO(CF_2CF_2O)_nCF_3$ 〔式中、 $n=6\sim 12$ 〕（米国特許第5,488,142号（Guerra）の記載に従って調製した）を有する非官能性フッ素化ポリエチレンオキシド0.10gを仕込んだ。ドライアイス中で槽を10℃まで冷却した。7.3MPa（1040psig）の圧力になるまで槽に CO_2 を導入した。ペルフルオロポリエーテルは直ちに溶解し、混合物は透明であった。−30℃および6.6MPa（940psig）まで槽を冷却したところ、一つの透明な相が保持された。次いで窒素ガスを槽内に吹き込み、圧力を10.9MPa（1575psig）まで上昇させた。−21℃および10.8MPa（1560psig）において混合物は透明な状態を保持した。室温まで槽を加温させて2時間放置した。流体は透明な状態を保持した。

【0072】

実施例7

12℃の10mL高圧窓付き槽に0.16gの $C_3F_7OCH_3$ （ペルフルオロプロピオニルフルオリドを用いて米国特許第5,750,797号の実施例1の記載に従って調製した）を仕込んだ。ドライアイス中で槽を9℃まで冷却した。7.7MPa（1100psig）まで槽に CO_2 を導入した。槽は透明な液（ $CO_2 + C_3F_7OCH_3$ ）で約半分満たされた。7℃で9.6MPa（1380psig）まで追加の CO_2 を添加した。次いで窒素ガスを槽内に吹き込み、圧力を10.1MPa（1450psig）まで上昇させた。混合物は透明な状態を保持した。

【0073】

実施例8：清浄なニードルの対照抽出

11℃の10mL高圧窓付き槽に0.11gの $C_4F_9OC_2H_5$ を仕込んだ。銅のワイヤーで束ねられた10.15gの重量のステンレス鋼ニードルの束（各ニードルは長さ3.7cm×外径1mmを有する）を槽内に配置した。14℃で6.9MPa（990psig）まで槽に CO_2 を導入した。槽は、束をほと

んど覆う透明な液体 ($\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$) で約半分満たされた。11.9 MPa (1710 psig) まで槽に窒素を添加した。上側ガス相中に混合流が観測された。槽を徐々に加熱した。20℃ (12.0 MPa; 1730 psig) において、メニスカスはもはや観測されなかった。槽を振盪したところ、再び混合流が観測され、流体はガラス状の外観を呈した。39℃ (14.1 MPa; 2031 psig) では、混合流はもはや観測されず、流体は透明であった。これらの条件で1時間経過した後、槽のガス抜きを行い、 CO_2 で槽を一回フラッシュした。ニードルの束を槽から取り出した。サンプルの重量 (10.15 g) は、その元の重量と変わらなかった。

【0074】

実施例9：鉍油に浸漬されたニードルの抽出

実施例8 (上記) で得られたニードルの束を鉍油に浸漬し、次いで払拭してニードル孔の外部の油をすべて除去した。束の重量は10.35であった。34℃の10 mL 高圧窓付き槽に0.17 gの $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ を仕込んだ。油に浸漬されたステンレス鋼ニードルの束を槽内に配置した。6.7 MPa (960 psig) まで槽に CO_2 を導入した。界面は観測されなかった。11.9 MPa (1715 psig) まで槽に窒素を添加した。槽内の流体は直ちに曇った状態になり、次いで、窓付き槽の窓に鉍油の液滴が観測された。39℃まで槽を加熱し、そのまま1時間保持した (12.2 MPa; 1750 psig)。槽のガス抜きを行い、 CO_2 で槽をフラッシュした。束から抽出された鉍油は、槽および束に再析出した。ニードルの束を槽から取り出した。ガス抜き中に束の外部表面上に再析出した過剰の鉍油を払拭してから秤量を行った。このときのサンプル重量は10.24 gであった (一回目の抽出で鉍油が55重量%減少した)。

【0075】

高圧槽を清浄化して鉍油残留物を除去し、同じニードルの束を0.19 gの $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ と共に槽内に入れた。27℃で10.9 MPa (1570 psig) まで CO_2 を添加した。槽の窓に数滴の鉍油が観測された。12.4 MPa (1785 psig) まで窒素を添加した。39℃ (14.4 MPa; 2080 psig) まで槽を加熱した。槽内の流体は透明であり、槽の窓および側面に

は鉱油の液滴が付着した。1時間後、槽のガス抜きを行った。残留する鉱油の液滴が、再度、槽内に観測された。束を取り出して秤量した(10.21g)。このとき、鉱油残留物は、2回の静的抽出の後、69%減少した。

【0076】

ドライクリーニングの実施例：一般的な試験方法

実験室規模の試験を用いて、油ベースの汚れを布から除去する際の流体組成物の有効性を評価した。Burlington Fabrics (Clarksville, VA) から二つのタイプの羊毛の布、すなわち、桃色の綾織の布と黄色のクレープタイプの布を入手した。これらの布を3.50インチ×2.25インチ(8.9×5.7cm)のスワッチに切断し、2種の油をベースとする汚れを付着させた。油ベースの汚れは、それぞれ5滴の鉱油(Witco Chemical Co., Greenwich, CTからKAYDOL™として入手可能)およびトウモロコシ油(Best Foods CPC Intl., Inc., Englewood Cliffs, NJから入手可能なMAZOLA™)からなるものであった。汚れをそれぞれ1枚の蠟紙で覆い、布上のそれぞれの汚れに5ポンドの荷重を1分間加えて衣服への汚れの擦り込みを助長した。次に、荷重および蠟紙を取り除き、汚れの付着した布を20分間よりも長い時間にわたり周囲の空気に暴露した。以下の実施例の記載に従って布片を処理した。

【0077】

実施例10

上記の試験方法の記載に従って黄色の布サンプルを処理した。次いで、それを折り畳み、0.26gの $C_4F_9OCH_2CH_3$ と一緒に10mL 高圧窓付き槽内に入れた。8.0MPa(1140psig)まで槽に CO_2 を仕込んだ。次いで窒素ガスを槽内に吹き込み、圧力を12MPa(1740psig)まで上昇させた。槽を振盪して内容物を混合したところ、透明な液相が曇った状態になり、混合流が観測された。60℃まで加熱したところ、液相は再び透明になった。槽を59℃および15.4MPa(2220psig)にして35分間経過した後、槽のガス抜きを行い、布を取り出した。外見上布には油污は存在しなかった。

【0078】

実施例11

上記の試験方法の記載に従って桃色の布サンプルを処理した。次いで、それを折り畳み、0.12gの $C_4F_9OCH_3$ と一緒に10mL 高压窓付き槽内に入れた。7.3MPa (1050psig) まで槽に CO_2 を仕込んだ。次いで窒素ガスを槽内に吹き込み、圧力を11.1MPa (1600psig) まで上昇させた。槽を室温(24℃)に保持した。40分後、槽の窓に油状残留物が観測され、そして流体相は透明であった。槽のガス抜きを行い、布を取り出した。布上には依然として、より僅かな油汚れが観測された。

【0079】

実施例12

上記の試験方法の記載に従って桃色の布サンプルを処理した。次いで、それを折り畳み、0.25gの $C_4F_9OCH_2CH_3$ と一緒に10mL 高压窓付き槽内に入れた。7.7MPa (1110psig) まで槽に CO_2 を仕込んだ。次いで窒素ガスを槽内に吹き込み、圧力を11.4MPa (1640psig) まで上昇させた。曇りおよび混合流が観測された。槽を60℃および20MPa (2900psig) まで加熱したところ、流体相は透明になった。1時間後、槽のガス抜きを行い、布を取り出した。油滴は槽の窓に残留した。外見上布には油汚れは存在しなかった。

【0080】

実施例13：コーヒーの抽出

0.40gのコーヒー粉砕物をチーズクロス中に包んでワイヤーで閉じることにより、1包みの粉砕コーヒーを調製した。22℃の10mL 高压窓付き槽内に包みを入れ、0.53gの水および0.15gの $C_4F_9OCH_2CH_3$ を仕込んだ。7.1MPa (1010psig) の圧力まで槽に CO_2 を導入した。12.5MPa (1800psig) の圧力まで槽に窒素を添加した。槽を60℃まで加熱した。包みを取り囲む槽内の流体は、乳白色の外観を呈し、加熱により透明になった。10分後、槽は59℃および15.5MPa (2230psig) であった。20分後、小さな水滴が槽の窓に存在した。70分後、窓の水滴は

合体した。更に1時間にわたり槽を73℃および16.6 MPa (2400 psig) に保持し、全抽出時間を2時間10分にした。槽を冷却させる一方で、CO₂と共にガス抜きされるいかなるカフェインをもトラップすべく、ドライアイス/イソプロパノール浴中で冷却されたエチルアセテート含有の一連の二つのトラップを介して槽の内容物のガス抜きを徐々に開始した。槽のガス抜きを行った後、67℃および12.6 MPa (1810 psig) において再び液相（メニスカス）が観測された。液滴（水滴）の分離相は依然として窓に存在していた。ガス抜きは25分後に完了した（槽は43℃であった）。コーヒーの包みを槽から取り出し（重量=1.48 g）、エチルアセテートで槽をすすぎ、そしてすすぎ液を回収して分析用に保存した。GC分析の結果、コーヒーからカフェインが抽出されるとともに、槽をすすぐために使用したエチルアセテート中にカフェインが存在することが確認された。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C11B7/28 C11B7/30 C11B7/50 C11D11/00		Int. Appl. No. PCT/US 99/12509
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 199, no. 606, 28 June 1996 (1996-06-28) & JP 08 041494 A (CREATE KK), 13 February 1996 (1996-02-13) abstract	1-10
Y	DATABASE WPI Week 199813 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1998-141528 XP002126638 & JP 10 018176 A ((HAKY)HAKUYOSHA KK), 20 January 1998 (1998-01-20) abstract	1-10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may form double on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "B" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 December 1999		Date of mailing of the international search report 11/01/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 6816 Patentamt 2 NL - 2526 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-6040. Tx. 31 851 epo nl, Fax (+31-70) 340-3018		Authorized officer Cordero Alvarez, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 99/12509

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 27704 A (UNILEVER N.V.) 12 September 1996 (1996-09-12) cited in the application claim 1	1,6-10
X,P	FR 2 771 408 A (ARCHIMEX) 28 May 1999 (1999-05-28) claims	3,4,9
A	WO 97 16264 A (THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL) 9 May 1997 (1997-05-09) cited in the application claims	1-10
X	WO 97 28229 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 7 August 1997 (1997-08-07) claims	3,4,9
E	US 5 962 390 A (R.M. FLYNN ET AL) 5 October 1999 (1999-10-05) the whole document	3,4,7,10

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Serial Application No
PCT/US 99/12509

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 08041494 A	13-02-1996	NONE	
JP 10018176 A	20-01-1998	NONE	
WO 9627704 A	12-09-1996	US 5683977 A US 5676705 A AU 4942996 A CA 2211412 A EP 0813628 A FI 973603 A US 5683473 A	04-11-1997 14-10-1997 23-09-1996 12-09-1996 29-12-1997 05-09-1997 04-11-1997
FR 2771408 A	28-05-1999	AU 1341299 A WO 9926903 A	15-06-1999 03-06-1999
WO 9716264 A	09-05-1997	US 5783082 A AU 7525896 A EP 0958068 A US 5866005 A US 5944996 A	21-07-1998 22-05-1997 24-11-1999 02-02-1999 31-08-1999
WO 9728229 A	07-08-1997	US 5827446 A EP 0877780 A	27-10-1998 18-11-1998
US 5962390 A	05-10-1999	US 5925611 A AU 5797296 A CA 2210993 A CA 2239523 A CN 1177374 A EP 0804537 A EP 0882124 A JP 10512609 T WO 9622356 A WO 9722683 A	20-07-1999 14-07-1997 25-07-1996 26-06-1997 25-03-1998 05-11-1997 09-12-1998 02-12-1998 25-07-1996 26-06-1999

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム(参考)
C 1 1 D	7/26	C 1 1 D	7/26
	7/32		7/32
	7/50		7/50
// A 2 3 F	5/24	A 2 3 F	5/24

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム(参考) 4B027 FB28 FQ06
 4D056 AB12 AB13 AC02 AC04 AC06
 AC08 AC09 AC11 AC22 AC24
 AC27 BA16 CA15 CA39
 4H003 DA01 DA14 DA15 EA31 EB09
 ED03 ED19 ED28 ED29 ED30
 ED31 FA01 FA03